

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10045971 A**

(43) Date of publication of application: **17.02.98**

(51) Int. Cl

C08L 23/10

C08K 3/34

/(C08L 23/10 , C08L 23:08 , C08L 23:18)

(21) Application number: **08204722**

(22) Date of filing: **02.08.96**

(71) Applicant: **TOSOH CORP**

(72) Inventor: **MIYATA HIROSHI
YAMAGUCHI MASAYUKI
SUZUKI KENICHI**

(54) **POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION FOR
AUTOMOTIVE INTERIOR MATERIAL**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polypropylene resin compsn. for automotive interior materials excellent in softness and resistances to scratch and whitening.

SOLUTION: This compsn. comprises a polypropylene resin (A), talc (B), and an ethylene- α -olefin copolymer elastomer (C) in wt. ratios of A/(B+C) and B/C of (70/30)-(99/1) and (10/90)-(90/10), respectively. The elastomer has such characteristics that the number of

carbon atoms of the α -olefin unit is 4 or higher but not higher than 20; that the content of the α -olefin unit is higher than 65wt.% but not higher than 95wt.%; that no crystal melting peak is observed with a differential scanning calorimeter; and that the density at 23°C is lower than 0.880g/cm³.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10045971 A**

(43) Date of publication of application: **17 . 02 . 98**

(51) Int. Cl

C08L 23/10
C08K 3/34
//(C08L 23/10 , C08L 23:08 , C08L 23:18)

(21) Application number: **08204722**

(22) Date of filing: **02 . 08 . 96**

(71) Applicant: **TOSOH CORP**

(72) Inventor: **MIYATA HIROSHI**
YAMAGUCHI MASAYUKI
SUZUKI KENICHI

**(54) POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION FOR
AUTOMOTIVE INTERIOR MATERIAL**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polypropylene resin compsn. for automotive interior materials excellent in softness and resistances to scratch and whitening.

SOLUTION: This compsn. comprises a polypropylene resin (A), talc (B), and an ethylene- α -olefin copolymer

elastomer (C) in wt. ratios of A/(B+C) and B/C of (70/30)-(99/1) and (10/90)-(90/10), respectively. The elastomer has such characteristics that the number of carbon atoms of the α -olefin unit is 4 or higher but not higher than 20; that the content of the α -olefin unit is higher than 65wt.% but not higher than 95wt.%; that no crystal melting peak is observed with a differential scanning calorimeter; and that the density at 23°C is lower than 0.880g/cm³.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-45971

(43)公開日 平成10年(1998)2月17日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/10	L C F		C 0 8 L 23/10	L C F
C 0 8 K 3/34	K E F		C 0 8 K 3/34	K E F
// (C 0 8 L 23/10 23: 08 23: 18)				

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平8-204722

(22)出願日 平成8年(1996)8月2日

(71)出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72)発明者 宮田 寛

三重県四日市市羽津乙129

(72)発明者 山口 政之

三重県四日市市別名3丁目10-3

(72)発明者 鈴木 謙一

三重県四日市市別名3丁目5-1

(54)【発明の名称】 自動車内装材用ポリプロピレン系樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 柔軟性、耐傷性、難白化性に優れた自動車内装材用ポリプロピレン系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ポリプロピレン系樹脂 (A)、タルク

(B) 及び下記に示す (a) ~ (d) の特性を有するエチレン/ α -オレフィン系共重合体エラストマー (C) の重量比率割合が、 $(A) / ((B) + (C)) = 70 / 30 \sim 99 / 1$ 、 $(B) / (C) = 10 / 90 \sim 90 / 10$ よりなることを特徴とする自動車内装材用ポリプロピレン系樹脂組成物を用いる。

(a) α -オレフィンの炭素数：4以上20以下

(b) α -オレフィンの含量：65重量%より大きく95重量%以下

(c) 示差走査型熱量計による結晶融解ピーク：観測されない

(d) 23℃における密度が0.880 g / cm³未満

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリプロピレン系樹脂（A）、タルク

（B）及び下記に示す（a）～（d）の特性を有するエチレン／ α -オレフィン系共重合体エラストマー（C）の重量比率割合が、 $(A) / ((B) + (C)) = 70 / 30 \sim 99 / 1$ 、 $(B) / (C) = 10 / 90 \sim 90 / 10$ よりなることを特徴とする自動車内装材用ポリプロピレン系樹脂組成物。

（a） α -オレフィンの炭素数：4以上20以下

（b） α -オレフィンの含量：65重量%より大きく95重量%以下

（c）示差走査型熱量計による結晶融解ピーク：観測されない

（d）23℃における密度が0.880g/cm³未満

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、柔軟性、耐傷性、難白化性に優れた自動車内装材用ポリプロピレン系樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリプロピレン系樹脂は、優れたコストパフォーマンスを背景に、自動車内装材に幅広く用いられているが、剛性が高いために触感が悪い、耐衝撃性に劣る等の問題があった。ポリプロピレン系樹脂の耐衝撃性、剛性を低下させる手段として、プロピレン重合時にエチレングスを吹き込み、エチレンを共重合したエチレン／プロピレンランダム共重合体にする手法が知られている。しかし、本手法を用いても剛性の低下は十分でなく、また、表面光沢が大きすぎ艶消し効果に劣るため製品の風合いを損なう等の問題が生じた。また、ポリプロピレン系樹脂にエチレン／プロピレン系共重合体エラストマー（EPR）に代表されるゴムを添加することによって耐衝撃性、柔軟性を付与することができる。しかし、本手法を用いても柔軟性の付与には限界があり、また、表面が傷つき易い、衝撃時に白化を受け易い等の弊害を避けることができず問題が多かった。

【0003】そして、近年、ポリプロピレン系樹脂と架橋ゴムとの複合材であるポリオレフィン系熱可塑性エラストマーが開発され自動車内装材への使用が試みられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記オレフィン系熱可塑性エラストマーにおいても、①表面が傷つきやすい、②材料中に含まれているオイルがブリードする恐れがある、③衝撃時に白化を受け易い、等の問題が指摘されており、使用に際して大きな制限を受けており、自動車内装材に適したポリプロピレン系樹脂に対するニーズは強いものの未だ満足できる性質を示す材料は存在しなかった。

【0005】そこで、本発明の目的は、柔軟性、耐傷

性、難白化性に優れた自動車内装材用ポリプロピレン系樹脂組成物を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を達成するために鋭意検討を行った結果、ポリプロピレン系樹脂に、特定の特性を有するエチレン／ α -オレフィン系共重合体エラストマー及びタルクを特定量配合してなるポリプロピレン系樹脂組成物が自動車内装材として優れた特性を有することを見だし本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち本発明は、ポリプロピレン系樹脂（A）、タルク（B）及び下記に示す（a）～（d）の特性を有するエチレン／ α -オレフィン系共重合体エラストマー（C）の重量比率割合が、 $(A) / ((B) + (C)) = 70 / 30 \sim 99 / 1$ 、 $(B) / (C) = 10 / 90 \sim 90 / 10$ よりなることを特徴とする自動車内装材用ポリプロピレン系樹脂組成物である。

【0008】（a） α -オレフィンの炭素数：4以上20以下

（b） α -オレフィンの含量：65重量%より大きく95重量%以下

（c）示差走査型熱量計による結晶融解ピーク：観測されない

（d）23℃における密度が0.880g/cm³未満以下、本発明を詳細を説明する。

【0009】本発明に用いられるポリプロピレン系樹脂（A）は、一般的な結晶性ポリプロピレン系樹脂を用いることができ、例えば、ポリプロピレンホモポリマー、エチレン含量が0.5～12重量%のプロピレン／エチレンランダム共重合体、エチレン含量が0.5～12重量%、1-ブテンのような α -オレフィン含量が0.5～20重量%のプロピレン／エチレン／ α -オレフィン系三元共重合体、エチレン含量が1～60重量%のインパクトポリプロピレン、シンジオタクチック構造である結晶性ポリプロピレン系樹脂等が挙げられ、これらのうち1種又は2種以上が用いられる。

【0010】本発明において用いられるポリプロピレン系樹脂（A）は、メルトフローレートは特に限定を受けず、230℃、2.16kg荷重のもと、0.01～100g/10分のものが加工性に優れた自動車内装材用ポリプロピレン系樹脂組成物となることから好ましく用いられる。

【0011】本発明において用いられるタルク（B）は特に制限されないが平均粒径が0.5～10 μ mのものが好ましく用いられる。平均粒径が0.5 μ m未満の場合は混練による均一分散が非常に困難となり、10 μ mを越える場合は得られる組成物の衝撃強さ及び表面外観が損なわれるため、好ましくない。また、タルクは無処理のまま使用しても使用しても構わないが、分散性を向上する目的で各種シランカップリング剤、脂肪酸、脂肪

酸エステル、脂肪酸塩類、あるいは界面活性剤等で表面処理したものを使用してもよい。

【0012】本発明において用いられるエチレン/ α -オレフィン系共重合体エラストマーはポリプロピレンの非晶相と相溶していることを特徴とする。ポリプロピレンの非晶相との良好な相溶性を達成するためには、以下に示すような共重合体を用いる必要がある。

【0013】本発明において用いられるエチレン/ α -オレフィン系共重合体エラストマー (C) の α -オレフィンは、炭素数4以上20以下のものであり、そのような α -オレフィンとしては、例えば1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン等が挙げられ、これらの1種又は2種以上が用いられる。中でも入手の容易さから1-ブテン、1-ヘプテン、1-ヘキセン、1-オクテン等が好ましい。 α -オレフィンの炭素数が4未満あるいは20を越える場合は、ポリプロピレン系樹脂との相溶性が低下し、耐傷性、柔軟性等が損なわれるため好ましくない。

【0014】本発明において用いられるエチレン/ α -オレフィン系共重合体エラストマー (C) の α -オレフィン含量は、65重量%より大きく95重量%以下、好ましくは70重量%以上95重量%以下である。 α -オレフィン含量が65重量%以下又は95重量%より大きい場合、得られる自動車内装材用ポリプロピレン系樹脂組成物の耐傷性、難白化性が劣り好ましくない。

【0015】本発明において用いられるエチレン/ α -オレフィン系共重合体エラストマー (C) は、23℃における密度は0.880 g/cm³未満のものである。実際の製造を考慮すると、エチレン/ α -オレフィン系共重合体エラストマーの密度は、0.850 g/cm³以上0.880 g/cm³未満が好ましい。密度が0.880 g/cm³以上のエチレン/ α -オレフィン系共重合体エラストマーを用いた場合、得られる自動車内装材用ポリプロピレン系樹脂組成物の難白化性、耐傷性が劣り好ましくない。

【0016】本発明において用いられるエチレン/ α -オレフィン系共重合体エラストマー (C) は、示差走査型熱量計 (DSC) により結晶融解ピークが観測されないことを特徴とする。結晶融解ピークを示すエチレン/ α -オレフィン系共重合体を用いると得られる樹脂組成物の難白化性、柔軟性が損なわれるため好ましくない。

【0017】本発明において用いられるエチレン/ α -オレフィン系共重合体エラストマー (C) の分子量は、特に制限されるものではない。そして、得られる自動車内装材用ポリプロピレン系樹脂組成物が優れた加工性及

び製品外観を有するにはゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって測定した数平均分子量がポリエチレン換算で5000~1000000であることが好ましく、良好な力学特性の発現のためには30000~500000であることが特に好ましい。

【0018】本発明において用いられるエチレン/ α -オレフィン系共重合体エラストマー (C) の分子量分布 (Mw/Mn) は特に制限はないが、3以下が好ましく、また、組成分布の指標として、高分子量留分10%中の平均 α -オレフィン含量 (モル%) に対する低分子量留分10%中の平均 α -オレフィン含量 (モル%) の比が1.2以下が好ましく、さらに好ましくは1.15以下であることが特に好ましい。

【0019】上述のエチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法は特に限定されず、チタン系触媒、バナジウム系触媒、メタロセン系の触媒等種々の触媒を用いて製造することができる。中でも、共重合性に優れたメタロセン触媒を用いて製造することが好ましい。この方法により高活性で、分子量分布及び組成分布の狭い共重合体を得ることが可能である。

【0020】メタロセン触媒としては、メタロセン系化合物とアルミノキサン化合物との組み合わせ (特開昭58-19309号公報、同60-35006号公報、同61-130314号公報、特開平3-163088号公報)、あるいはメタロセン系化合物と、これと反応して安定なアニオンを形成するイオン化イオン性化合物との組み合わせ (特表平1-502036号公報、国際公表公報WO91/14713号公報、WO92/01723号公報、特開平5-310829号公報) が挙げられる。しかし、一般にエチレン/ α -オレフィン共重合において、 α -オレフィンの含量の増大とともに分子量が低下することが知られている。そこで、本発明のエチレン/ α -オレフィン系共重合体エラストマーを効率よく生産するためには以下に示す化合物からなる触媒を用いることが好ましい。

【0021】a) 下記一般式 (1) で表される遷移金属化合物

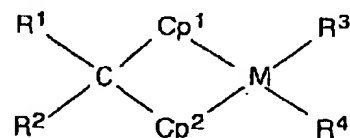
b) 下記一般式 (2)、(3)、(4)、(5) で表される上記遷移金属化合物をカチオン性遷移金属化合物とし得る成分

c) 下記一般式 (6) で表される有機アルミニウム化合物

a) 遷移金属化合物が下記一般式 (1)

【0022】

【化1】



(1)

【0023】[Cp¹シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基又はそれらの置換体であり、Cp²は無置換又は置換基(-R, -BR³, -SiR³, -NR³, -PR³, -OR, -SR, -F, -Cl, -Br, -I:ただし、Rは水素又は炭素数1~20の炭化水素基である)を有するフルオレニル基であり、R¹, R²は各々独立して水素、ハロゲン又は炭素数1~12の炭化水素基、アルコキシ基又はアリーロキシ基であり、また、少なくとも一方がアリール基又は置換アリール基であり、Mはチタン、ジルコニウム又はハフニウムであり、R³, R⁴は各々独立して水素、ハロゲン又は炭素数1~12の炭化水素基、アルコキシ基もしくはアリーロキシ基である]である。

【0024】一般式(1)の具体例としては、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、メチルフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、メチルフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、メチルフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジフェニルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、メチルフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジフェニルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(*a*, *i*-ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、メチルフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(*a*, *i*-ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(*b*, *h*-ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、メチルフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(*b*, *h*-ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジ(4-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジ(4-ピフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2-ジメチルアミノフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、メチルフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2-ジメチルアミノフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2-メトキシフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、メチルフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2-メトキシフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、

ジフェニルメチレン(3-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、メチルフェニルメチレン(3-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、メチルフェニルメチレン(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド及び上記化合物のジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換した化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。中でも置換フルオレニル基を配位子に持ち、ジルコニウム、ハフニウムを中心金属とした化合物が共重合性に優れ、さらに、より高分子量化が可能という点で好ましい。

【0025】b) 上記遷移金属化合物をカチオン性遷移金属化合物としうる成分として、プロトン酸(2)、ルイス酸(3)、イオン化イオン性化合物(4)、ルイス酸性化合物(5)が挙げられる。

【0026】プロトン酸は、下記一般式(2)

【0027】

【化2】



【0028】[式中、Hはプロトンであり、L¹は各々独立してルイス塩基であり、1は0<1≤2であり、M¹はホウ素原子、アルミニウム原子又はガリウム原子であり、R⁵は各々独立して炭素原子数6~20のハロゲン置換アリール基である。]で表される化合物である。

【0029】ルイス酸は下記一般式(3)

【0030】

【化3】



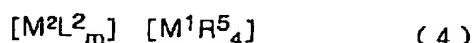
【0031】[式中、Cはカルボニウムカチオン又はトロピニウムカチオンであり、M¹はホウ素原子、アルミニウム原子又はガリウム原子であり、R⁵は各々独立して炭素原子数6~20のハロゲン置換アリール基である。]で表される化合物である。

【0032】イオン化イオン性化合物は下記一般式

(4)

【0033】

【化4】



【0034】[式中、M²は周期表2族、8族、9族、10族、11族又は12族から選ばれる金属の陽イオンであり、L²はルイス塩基又はシクロペンタジエニル基であり、mは0≤m≤2であり、M¹はホウ素原子、アルミニウム原子又はガリウム原子であり、R⁵は各々独立して炭素原子数6~20のハロゲン置換アリール基で

ある。] で表される化合物である。

【0035】ルイス酸性化合物は、下記一般式(5)

【0036】

【化5】



【0037】[式中、M¹はホウ素原子、アルミニウム原子又はガリウム原子であり、R⁵は各々独立して炭素原子数6〜20のハロゲン置換アリール基である。] で表される化合物である。

【0038】本発明の触媒の構成成分として用いられるプロトン酸(2)、ルイス酸(3)、イオン化イオン性化合物(4)、ルイス酸性化合物(5)は、上記の遷移金属化合物と反応し、カチオン性遷移金属化合物を生成しうる化合物であり、生成したカチオン性遷移金属化合物に対して対アニオンを提供する化合物である。

【0039】一般式(2)で表されるプロトン酸の具体例として、ジエチルオキシニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジメチルオキシニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラメチレンオキシニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N、N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ-*n*-ブチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジエチルオキシニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、ジメチルオキシニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、テトラメチレンオキシニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、N、N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、トリ-*n*-ブチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0040】一般式(3)で表されるルイス酸は、具体的にはトリチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、トロピリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トロピリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0041】一般式(4)で表されるイオン化イオン性化合物としては、具体的にはリチウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、リチウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート等のリチウム塩、又はそのエーテル錯体、フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート等のフェロセニウム塩、シルバーテトラキス(ペンタフル

フルオレフェニル)アルミネート等の銀塩等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0042】一般式(5)で表されるルイス酸性化合物の具体的な例として、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、トリス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル)ボラン、トリス(2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル)ボラン、トリス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ボラン、フェニルビス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、トリス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)アルミニウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0043】c)有機金属化合物としては、周期表1族、2族、3族S_n又はZ_nを含む有機金属を挙げることができるが具体的には下記一般式(6)

【0044】

【化6】



【0045】[式中、M³は周期表1、2、3族、S_n又はZ_nの元素である。R⁶は各々独立して、水素原子、炭素数1〜24のアルキル基もしくはアルコキシ基、又は炭素数6〜24のアリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アルキルアリール基もしくはアルキルアリールオキシ基であり、少なくとも1つのR⁶は水素原子、炭素数1〜24のアルキル基又は炭素数6〜24のアリール基、アリールアルキル基もしくはアルキルアリール基である。nはM³の酸化数に等しい。] で表される有機金属化合物である。

【0046】前記一般式(6)で表される化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ-*n*-プロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-*n*-ブチルアルミニウム、トリアミルアルミニウム、ジメチルアルミニウムエトキサイド、ジエチルアルミニウムエトキサイド、ジイソプロピルアルミニウムエトキサイド、ジ-*n*-プロピルアルミニウムエトキサイド、ジイソブチルアルミニウムエトキサイド、ジ-*n*-ブチルアルミニウムエトキサイド、ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソプロピルアルミニウムハイドライド、ジ-*n*-プロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等为例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0047】重合は、バッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法でも行うことが可能であり、重合条件を変えて2段以上に分けて行うことも可能である。また、重合終了後に得られる共重合体は、従来公知の方法により重合溶液から分離回収され、乾燥して固体状の共重合体を

得る。

【0048】本発明の自動車内装材用ポリプロピレン系樹脂組成物は、ポリプロピレン系樹脂（A）、タルク（B）及びエチレン／ α -オレフィン系共重合体エラストマー（C）からなり、それぞれの重量比率割合は $(A) / ((B) + (C)) = 70 / 30 \sim 99 / 1$ であることを特徴とする。ポリプロピレン系樹脂（A）の比率が99%を越えたり、70%未満であると得られる自動車内装材用ポリプロピレン系樹脂組成物の硬度が著しく高くなったり、表面粘着が生じ好ましくない。また、タルク（B）とエチレン／ α -オレフィン系共重合体エラストマー（C）の重量比率は $(B) / (C) = 10 / 90 \sim 90 / 10$ であることを特徴とする。タルク（B）の比率が10%未満では、得られる自動車内装材用ポリプロピレン系樹脂組成物の光沢が大きくなるため、風合いを損ね、また、90%を越えると耐傷性が損なわれ好ましくない。

【0049】本発明に用いるポリプロピレン系樹脂（A）とエチレン／ α -オレフィン系共重合体エラストマー（C）とは、相溶性に優れることを特徴としている。相溶性の指標はさまざまであるが、ガラス転移温度等を調べることによって判断できる。例えば、固体粘弾性の温度依存性を測定して $-80^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ の範囲に生じる損失正接（ $\tan \delta$ ）の極大はガラス転移温度を反映しているが、本発明の自動車内装材用樹脂組成物の $\tan \delta$ のピーク数は単一となり、ポリプロピレン系樹脂（A）とエチレン／ α -オレフィン系共重合体エラストマー（C）とが非晶領域で相溶している様子がわかる。相溶していない場合には、ポリプロピレン系樹脂（A）のガラス転移に起因するピーク以外にエチレン／ α -オレフィン系共重合体エラストマー（C）のガラス転移温度に由来する $\tan \delta$ のピークが観察できるが、このようなポリプロピレン系複合材料は難白化性及び／又は耐傷性に劣る。なお、ポリプロピレン系樹脂（A）としてインパクトポリプロピレンを用いた場合には、ポリプロピレン系樹脂（A）中に含まれるエチレン／プロピレン共重合体に基づく $\tan \delta$ のピークも存在し、 $\tan \delta$ のピーク数は2つ観察される場合もあるが、この場合も本発明の範囲内にある。この場合、ポリプロピレンの非晶領域に由来する $\tan \delta$ のピークのシフト温度がポリプロピレンホモポリマーを用いたときと同じであれば、エチレン／ α -オレフィン共重合体エラストマーはポリプロピレンの非晶領域と相溶しているといえる。

【0050】本発明の自動車内装材用ポリプロピレン系樹脂組成物には、本発明の目的を逸脱しない限りにおいて、軟化剤を添加することも可能である。軟化剤としては、例えば、パラフィン系軟化剤、ナフテン系軟化剤、アロマ系軟化剤、アスファルト、ワセリン、オゾケライト、トール油、低重合度フェノールホルムアルデヒド樹脂及び低融点スチレン樹脂が挙げられ、これらの1種又

は2種以上を併用することができる。

【0051】また、本発明の自動車内装材用ポリプロピレン系樹脂組成物には、必要に応じてカーボンブラック、シリカ、クレー、カオリン、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、ウォラストナイト、モンモリロナイト、アタパルジャイト等の無機充填剤や有機、無機顔料を配合することもできる。また、結晶核剤、透明化剤、アンチブロッキング剤、離型剤、帯電防止剤、スリップ剤、防曇剤、滑剤、耐熱安定剤、紫外線安定剤、耐光安定剤、耐候性安定剤、発泡剤、防黴剤、防錆剤、イオントラップ剤、難燃剤、難燃助剤等を必要に応じて添加してもよい。

【0052】さらに、本発明の自動車内装材用ポリプロピレン系樹脂組成物には、その性能を損なわない程度に他の樹脂やゴムをブレンドすることも可能である。この場合、さらなる成分として相溶化剤を必要に応じて添加してもよい。このような他の樹脂としては、線状高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、分岐型低密度ポリエチレン、エチレン／酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレン／エチルアクリレート共重合体、ポリ（1-ブテン）、ポリアミド、ポリエステル、ポリ（4-メチル-1-ペンテン）、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレンブテン-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレンプロピレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体及びポリオレフィン系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。また、ゴムとしては、天然ゴム、アクリロニトリル／ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、スチレン／ブタジエンゴム及びこれらの水素添加物、シリコンゴム、ポリノルボルネンゴム、ポリヘキセンゴム、エチレン／プロピレンゴム、エチレン／プロピレン／ジエンランダム共重合体ゴム及びクロロプレンゴムが挙げられる。さらに、相溶化剤としては、酸変性ポリオレフィン及びケン化EVA等の接着性ポリマーやポリオレフィン-ポリアミドグラフト又はブロック共重合体等に代表されるブロック及びグラフト共重合体が挙げられる。

【0053】本発明の自動車内装材用ポリプロピレン系樹脂組成物は、ポリプロピレン系樹脂（A）、タルク（B）及びエチレン／ α -オレフィン系共重合体エラストマー（C）を任意の方法によって混合することにより得られるが分散性の向上のため、ニーダー、ローラー、パンマリミキサー、一軸及び二軸押出機等を用い熔融ブレンドを行うことが好ましい。

【0054】本発明の自動車内装材用ポリプロピレン系樹脂組成物は、ブロー成形及び射出成形等任意の方法によって成形され、自動車用インストルメントパネル、自動車内装用トリム、及び自動車内装用ピラー等の自動車内装材が提供される。

【0055】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、これらは例示的なものであって、限定的なものではない。実施例中の各種測定及びエチレン/ α -オレフィン系共重合体エラストマーの合成は、下記の方法により行った。

【0056】 $\sim\alpha$ -オレフィン共重合量の測定 \sim
エチレン/ α -オレフィン共重合体エラストマー (C) の α -オレフィン共重合量は o -ジクロロベンゼン/ベンゼン-d 6 (75/25容量%)を溶媒に100MHz、 ^{13}C -NMRスペクトル (日本電子 (株) 製、商品名JNM GX400) 測定を行い、以下の文献によって算出した。

【0057】Macromolecules, 15, 1150 (1982), Macromolecules, 15, 353 (1982), Macromolecules, 15, 1402 (1984), Polymer, 25, 441 (1984)

\sim 分子量、分子量分布の測定 \sim

溶媒に o -ジクロロベンゼンを用い、140℃におけるゲルパーミエーションクロマトグラフィー (ミリオア (株) 製、商品名150C型GPC) を用いてポリエチレン換算で求めた。

【0058】 \sim 密度 \sim

100℃の熱水に1時間浸し、その後室温まで放冷したものについて、JISK6760 (1981) に準拠して、23℃に保った密度勾配管を用いて測定した。

【0059】 \sim 融点 \sim

示差走査型熱量計 (DSC) (パーキンエルマー、商品名DSC-7) を用いて-100℃から200℃までの温度範囲を10℃/分の速度で測定した。

【0060】 \sim 衝撃白化試験 \sim

高さ80cmより荷重100g、打撃錘径0.5 π の打撃体を、平板上に落下させた後の試験片を目視にて観察することにより白化面積を評価した。受け台内径43mmとして2mmの平板を50mm \times 50mmにカットして用いた。

【0061】 \sim グロス \sim

JISK7105 (1981) に準拠し、表面光沢度 *

* (グロス) を測定した。

【0062】 \sim オルゼン曲げ弾性率 \sim

JISK7106 (1982) に準拠し、D型試験片を用い、支点間距離30mm、厚み2mmで、23℃の温度でオルゼン曲げ剛性試験を行った。

【0063】 \sim 鉛筆硬度 \sim

JISK5400 (1979) に準拠し、23℃で実験を行った。さまざまな硬度の鉛筆を用いて流動方向と垂直方向に引きかき、傷が入るかいなかを目視によって確認し、鉛筆硬度を求めた。

【0064】合成例1 (エチレン/ α -オレフィン共重合体エラストマーの合成)

51のオートクレーブにヘキサン2000ml及び1-ヘキセン 500mlを加え80℃に昇温した。さらに、全圧が4kg/cm²になるようにエチレンを導入した。次に、別の反応容器にトルエン10ml、トリイソブチルアルミニウム 1.5mmol、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロライド 3 μ mol、ジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート 3.6 μ molを加え、この混合溶液を20分間攪拌した後、オートクレーブに導入し、重合を開始した。この重合は全圧を4kg/cm²に保つようにエチレンを連続的に導入し、80℃で10分間行った。

【0065】重合終了後、多量のエタノールによりポリマーを洗浄し、60℃で12時間減圧乾燥を行った。その結果、1-ヘキセン含量が82重量%のエチレン/1-ヘキセン共重合体エラストマー (C1) を95g得た。同様の手法により、種々のエチレン/ α -オレフィン共重合体エラストマーを得た。得られた共重合体エラストマーの特性値は表1に示した。また、上述のポリマーは必要に応じて繰り返し重合を行い、多量の試料を得た。

【0066】

【表1】

エチレン/ α -オレフィン共重合体エラストマーの特性

	C1	C2	E1	E2	E3
α -オレフィン種類	1-ヘキセン	1-ブテン	1-ヘキセン	プロピレン	1-ブテン
α -オレフィン含量 (wt%)	82	77	56	75	96
密度 (g/cm^3)	0.860	0.863	0.855	0.857	0.882
融点 ($^{\circ}\text{C}$)	なし	なし	なし	なし	45
$M_n \times 10^{-4}$	14.2	4.5	14.5	6.4	7.6
M_w/M_n	2.0	2.6	1.7	1.6	2.4
組成分布差 ¹⁾	1.06	1.10	1.05	1.02	1.07

1) 【低分子量留分10%中の平均 α -オレフィン含量 (モル%)】／【高分子量留分10%中の平均 α -オレフィン含量 (モル%)】

【0067】実施例1

プロピレンホモポリマー (東ソーポリプロJ5100 A、東ソー(株)製、MFR=10g/10分) 600g、合成例1で得たエチレン/1-ヘキセン共重合体エラストマー (C1) 120g、タルク (富士タルク社製、LSM#300) 80g、熱安定剤としてヒンダードフェノール系安定剤 (イルガノックス1010 チバ・ガイギー社製)、リン系安定剤 (イルガフォス168 チバ・ガイギー社製) をそれぞれ1000ppm、滑剤としてステアリン酸カルシウム:5000ppmを添加して、内容積1 lの二軸混練機 (東測精密) を用い*

*て60rpmで200 $^{\circ}\text{C}$ 、10分間混練したのちストランドカットを行いペレットを得た。得られたペレットを射出成形し、2mm厚みの平板状の試験片を得た。射出成形は東芝IS-50Aにて、シリンダー温度を230 $^{\circ}\text{C}$ 、金型温度を40 $^{\circ}\text{C}$ に設定し行った。

【0068】この試験片を用い、衝撃白化試験、グロス、オルゼン曲げ弾性率、鉛筆硬度等を測定し、評価した。その結果を表2に示した。

【0069】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
ポリプロピレン系樹脂 (A) (重量%)	75	75	75	80	90	75	75
タルク (B) (重量%)	10	10	10	5	4	15	20
エチレン/ α -オレフィン共重合体 (C) (重量%)	15	15	15	15	6	10	5
(B)/(C) (重量%)	40/60	40/60	40/60	25/75	40/60	60/40	80/20
曲げ剛性率 (kg/cm^2)	7,800	7,400	7,800	8,000	11,000	9,000	12,000
グロス	63	63	62	68	65	68	65
鉛筆硬度	HB	HB	HB	HB	HB	HB	HB
白化面積 (mm^2)	10	13	11	15	18	15	20

【0070】実施例2

プロピレンホモポリマーのかわりにインパクトポリプロピレン樹脂 (東ソーポリプロJ7090B、MFR:9g/10分、230 $^{\circ}\text{C}$ 、2.16kg荷重) を用いた以

外は実施例1と同じ手法で試験片を得た。

【0071】この試験片を用い、衝撃白化試験、グロス、オルゼン曲げ弾性率、鉛筆硬度等を測定し、評価した。その結果を表2に示した。

【0072】実施例3

エチレン／1－ヘキセン共重合体エラストマー（C1）の代わりに、合成例2で得られたエチレン／1－ブテン共重合体エラストマー（C2）を用いた以外は実施例1と同様の方法で試験片を得た。

【0073】この試験片を用い、衝撃白化試験、グロス、オルゼン曲げ弾性率、鉛筆硬度等を測定し、評価した。その結果を表2に示した。

【0074】実施例4～実施例7

実施例1で用いたプロピレンホモポリマー、エチレン／1－ヘキセン共重合体エラストマー（C1）、タルクを表2に示した配合に従い実施例1と同様に試験片を得

*た。この試験片を用い、衝撃白化試験、グロス、オルゼン曲げ弾性率、鉛筆硬度等を測定し、評価した。その結果を表2に示した。

【0075】比較例1

エチレン／1－ヘキセン共重合体エラストマー（C1）を用いない以外は実施例1と同様の方法で試験片を得た。この試験片を用い、衝撃白化試験、グロス、オルゼン曲げ弾性率、鉛筆硬度等を測定し、評価した。その結果を表3に示した。

【0076】

【表3】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
ポリプロピレン系樹脂 (A) (重量%)	88	88	88	75	75	75	75	75	
タルク (B) (重量%)	12	—	12	10	10	10	23	2	16
エチレン/α-オレフィン共重合体 (C) (重量%)	—	12	—	15	15	15	2	23	24
(B)/(C) (重量%)	100/0	0/100	100/0	40/60	40/60	40/60	92/8	8/92	40/60
曲げ剛性率 (kg/cm ²)	16,000	6,600	14,500	7,900	8,800	8,500	15,500	6,800	5,500
グロス	67	75	82	65	65	68	67	73	69
鉛筆硬度	HB	B	3B	2B	2B	B	HB	B	B
白化面積 (mm ²)	1)	10	33	35	33	29	1)	13	13

1) 破壊のため測定不可能

【0077】比較例2

タルクを用いない以外は実施例1と同様の方法で試験片を得た。この試験片を用い、衝撃白化試験、グロス、オルゼン曲げ弾性率、鉛筆硬度等を測定し、評価した。その結果を表3に示した。

【0078】比較例3

エチレン／1－ヘキセン共重合体エラストマー（C1）を用いない以外は実施例2と同様の方法で試験片を得た。この試験片を用い、衝撃白化試験、グロス、オルゼン曲げ弾性率、鉛筆硬度等を測定し、評価した。その結果を表3に示した。

【0079】比較例4

エチレン／1－ヘキセン共重合体エラストマー（C1）のかわりに、合成例1で得られた1－ヘキセン含量56重量%のエチレン／1－ヘキセン共重合体エラストマー（E1）を用いた以外は実施例1と同様の方法で試験片を得た。

【0080】この試験片を用い、衝撃白化試験、グロス、オルゼン曲げ弾性率、鉛筆硬度等を測定し、評価した。その結果を表3に示した。

【0081】比較例5

エチレン／1－ヘキセン共重合体エラストマー（C1）のかわりに、合成例1で得られたプロピレン75重量%のエチレン／プロピレン共重合体エラストマー（E2）を用いた以外は実施例1と同様の方法で試験片を得た。

【0082】この試験片を用い、衝撃白化試験、グロス、オルゼン曲げ弾性率、鉛筆硬度等を測定し、評価した。その結果を表3に示した。

【0083】合成例2（エチレン／1－ブテン共重合体エラストマーの合成）

5 1のオートクレーブにトルエン500ml及び1－ブテン 1000mlを加え40℃に昇温した。さらに、全圧が4kg/cm²になるようにエチレンを導入した。次に、別の反応容器にトルエン10ml、メチルアルミノキサン3mmol、ジメチルシリルビス（2－メチルインデニル）ジルコニウムジクロライド3μmolを加え、この混合溶液を20分間攪拌した後、オートクレーブに導入し、重合を開始した。この重合は全圧を4kg/cm²に保つようにエチレンを連続的に導入し、40℃で30分間行なった。

【0084】重合終了後、多量のエタノールによりポリマーを洗浄し、60℃で12時間減圧乾燥を行なった。そ

の結果、1-ブテン含量が96重量%のエチレン/1-ブテン共重合体エラストマー(E3)を54g得た。本操作を数回繰り返して試料とした。また、本エラストマーの特性は表1に示した。

【0085】比較例6

エチレン/1-ヘキセン共重合体エラストマー(C1)の代わりに、合成例2で得られたエチレン/1-ブテン共重合体エラストマー(E3)を用いた以外は実施例1と同様の方法で行い、試験片を得た。

【0086】この試験片を用い、衝撃白化試験、グロス、オルゼン曲げ弾性率、鉛筆硬度等を測定し、評価した。その結果を表3に示した。

*

*【0087】比較例7～比較例9

実施例1で用いたプロピレンホモポリマー、エチレン/1-ヘキセン共重合体エラストマー(C1)、タルクを表3に示した配合に従い実施例1と同様に試験片を得た。この試験片を用い、衝撃白化試験、グロス、オルゼン曲げ弾性率、鉛筆硬度等を測定し、評価した。その結果を表3に示した。

【0088】

【発明の効果】以上述べたように、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は柔軟性、耐傷性、耐白化性、艶消し性に優れたものとなり、自動車内装材に適した材料となる。

10